

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(11) Numéro de publication : **0 457 687 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

U.S. 5,302,376

(21) Numéro de dépôt : 91401275.2

(51) Int. Cl.⁵ : **A61K 7/42**

(22) Date de dépôt : 17.05.91

(30) Priorité : 18.05.90 FR 9006278

(43) Date de publication de la demande :
21.11.91 Bulletin 91/47

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE

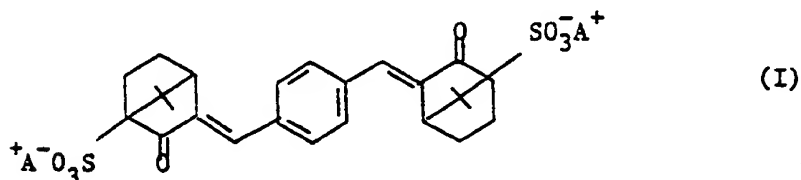
(71) Demandeur : L'OREAL
14, Rue Royale
F-75008 Paris (FR)

(72) Inventeur : Forestier, Serge
16 Allée Ferdinand Buisson
F-77410 Claye-Souilly (FR)
Inventeur : Eteve, Martine
19, rue Charles Fournier
F-75013 Paris (FR)

(74) Mandataire : Casalunga, Axel et al
BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE
Morassistrasse 8
W-8000 München 5 (DE)

(54) Emulsion cosmétique filtrante comprenant un filtre UV-A et un filtre UV-B.

(57) L'invention concerne une émulsion cosmétique filtrant les radiations UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm, comprenant, dans la phase huileuse, la 2,4,6-tris[p-(2-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine et, dans la phase aqueuse, l'acide benzène 1,4-[(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)], partiellement ou totalement neutralisé, de formule :



dans laquelle A désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un groupement $N(R)_4^+$, R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 , ou encore un groupement $\frac{M^{n+}}{n}$ où M^{n+} est un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4, M^{n+} désignant de préférence Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} ou Zr^{4+} .

L'émulsion cosmétique filtrante selon l'invention possède un indice de protection amélioré.

La présente invention concerne une composition cosmétique filtrant les radiations ultraviolettes, sous forme d'émulsion, comprenant en association un filtre UV-A hydrophile et un filtre UV-B lipophile sélectionnés de façon à accroître l'indice de protection de ladite composition, ainsi que l'utilisation de ladite composition pour protéger l'épiderme humain contre les radiations ultraviolettes.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm connus sous la dénomination UV-B provoquent également des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage.

Toutefois, si les rayons UV-B de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm jouent un rôle prépondérant dans la production de l'érythème solaire et doivent être filtrés, il n'en reste pas moins vrai que les rayons UV-A de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm provoquant le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire également une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photoallergiques.

Il peut donc être avantageux de filtrer l'ensemble du rayonnement de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm.

Ainsi, on a déjà proposé l'utilisation de composés actifs absorbant fortement les rayons UV sur une large bande dont, plus particulièrement, des dérivés du benzène [di(méthylidène camphre)] sulfonés sur le radical méthyle en position 10 du camphre tels que décrits dans le brevet français n° 2 528 420 de la demanderesse. Ces filtres absorbent fortement les rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm avec des maxima d'absorption compris entre 320 et 400 nm pour les composés ayant des radicaux méthylidène camphre se trouvant en position para par rapport au noyau benzénique, et notamment aux alentours de 345 nm.

L'efficacité des compositions cosmétiques renfermant ces filtres UV à large spectre, exprimée par le facteur de protection solaire que l'on convient d'appeler "indice de protection ou IP", est bonne, mais s'avère encore insuffisante pour des peaux très sensibles ou continuellement exposées au rayonnement solaire, notamment en ce qui concerne l'indice de protection UV-B.

L'indice de protection ou IP peut s'exprimer par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV.

On a également proposé l'utilisation de dérivés de triazine tels que ceux décrits dans le brevet américain US 4 724 137 et plus particulièrement la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine. Ces filtres absorbent fortement les rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm avec un maximum d'absorption à 312 nm.

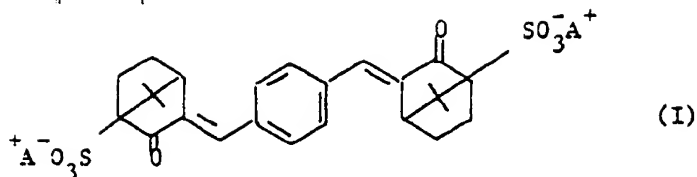
Cependant, l'indice de protection des compositions cosmétiques renfermant ce dernier filtre est encore, lui aussi, insuffisant dans le cas de peaux extrêmement sensibles.

Par ailleurs, sur le plan industriel, il est bien sûr avantageux de disposer de filtres UV qui permettent, à des concentrations faibles, d'obtenir des compositions solaires à indice de protection élevé.

La demanderesse vient de découvrir qu'en associant dans une émulsion, le dérivé du benzène [di(méthylidène camphre)] sulfoné sur le radical méthyle en position 10 du camphre constitué par l'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)] ou ses sels solubles ou dispersibles en milieu aqueux, qui est un filtre UV-A ayant un maximum d'absorption aux alentours de 345 nm, avec la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine, qui est un filtre UV-B ayant un maximum d'absorption à 312 nm, on obtenait, de façon surprenante, pour une émulsion renfermant une concentration donnée des deux filtres précités pris en combinaison, un indice de protection, notamment UV-B, largement supérieur aux indices de protection d'émulsions renfermant l'un ou l'autre de ces deux filtres à la même concentration et dans le même support.

La présente invention a donc pour objet une émulsion cosmétique filtrant les radiations ultraviolettes de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm renfermant, dans la phase aqueuse, l'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)], partiellement ou totalement neutralisé de formule (I) ci-dessous, en combinaison avec la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine, dans la phase huileuse.

L'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène camphométhyl-sulfonique)], partiellement ou totalement neutralisé, a pour formule :



dans laquelle A désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un groupement $N(R)_4^+$, R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 , ou encore un groupement $\frac{M^{n+}}{n}$ où M^{n+} est un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4, M^{n+} désignant de préférence Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} ou Zr^{4+} .

Il est bien entendu que le composé de formule (I) peut donner lieu à l'isomère "cis-trans" autour d'une ou plusieurs double(s) liaison(s) et que tous les isomères font partie de l'invention.

La présente invention a également pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain contre les radiations ultraviolettes de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm, consistant à appliquer sur la peau une quantité efficace de la composition cosmétique filtrante précitée sous forme d'émulsion comprenant en association l'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)], partiellement ou totalement neutralisé, et la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine.

La composition cosmétique filtrante selon l'invention présente, outre son indice de protection élevé, l'avantage d'être thermiquement et photochimiquement stable, de n'être pas toxique et de présenter une parfaite innocuité vis-à-vis de la peau.

De plus, cette composition cosmétique ne colle pas au toucher, ne laisse pas subsister sur la peau, après application, de pellicule blanchâtre et présente également une grande persistance.

La persistance peut être définie comme la stabilité d'indice de protection de la composition filtrante au cours de l'exposition au soleil. Il est important que cette persistance soit élevée car il est nécessaire que l'indice de protection soit constant au cours de l'exposition, ce qui permet d'éviter des applications répétées à intervalles réguliers et rapprochés souvent nécessaires pour obtenir une protection efficace de la peau contre les rayons UV.

Cet indice de protection peut varier soit parce que le filtre est instable photochimiquement, soit parce qu'il pénètre dans la peau et ne joue plus son rôle, ou encore parce qu'il s'élimine au cours de la baignade.

La 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine est vendue par la société BASF sous la dénomination commerciale UVINUL T 150.

Pour neutraliser l'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)], on peut utiliser les hydroxydes alcalins et plus particulièrement de sodium ou de potassium, l'ammoniaque, les alcanolamines, la triéthanolamine étant préférée. On obtient ainsi des sels de métaux alcalins, d'ammonium ou d'amines solubles dans l'eau.

Pour obtenir des sels de métaux polyvalents insolubles dans l'eau, de formule (I) dans laquelle A désigne un cation métallique polyvalent M^{n+} de valence 2, 3 ou 4, on ajoute un sel ou un hydroxyde de métal polyvalent correspondant, éventuellement en solution ou en suspension aqueuse, à une solution aqueuse d'un composé de formule (I) dans laquelle A désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin tel que le sodium ou le potassium ou un reste ammonium.

Le sel de métal polyvalent peut être par exemple un halogénure, en particulier un bromure ou un chlorure, un nitrate, un acétate, un carbonate ou un sulfate.

L'addition du sel de métal polyvalent est effectuée sous agitation. Lorsque le composé de formule (I) est sous forme d'acide sulfonique, le pH du mélange réactionnel peut éventuellement être ajusté au voisinage de la neutralité en cours de réaction par addition d'une solution aqueuse d'un hydroxyde de métal alcalin ou d'ammonium.

Cette réaction peut également être réalisée en inversant l'ordre d'introduction des réactifs.

Le sel de métal polyvalent est de préférence utilisé en quantité stœchiométrique pour salifier le composé de formule (I) de départ.

Le composé de formule (I) dans laquelle A désigne un cation métallique polyvalent M^{n+} , précipite au cours de la réaction. Il est isolé par filtration, puis lavé à l'eau pour éliminer les sels minéraux.

Le composé de formule (I) sous forme d'acide ou de sel de métal alcalin, d'ammonium ou d'amine peut être préparé selon les modes opératoires décrits dans le brevet FR-2 528 420.

A titre de composés (I) dans lesquels A désigne $\frac{M^{n+}}{n}$ particulièrement préférés, on peut citer les composés dans lesquels M^{n+} désigne Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} ou Zr^{4+} .

Les émulsions solaires selon l'invention renferment, dans la phase aqueuse, l'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)], partiellement ou totalement neutralisé, qui est un composé hydrophile; il est utilisé dans des proportions, calculées sur la base de l'acide, comprises entre 0,1 et 10% en poids, et de préférence entre 1 et 6% par rapport au poids total de la composition.

Les émulsions solaires selon l'invention renferment, dans la phase huileuse, l'UVINUL T 150, qui est un composé lipophile, dans des proportions comprises entre 0,1 et 10% en poids, et de préférence entre 1 et 6% par rapport au poids total de la composition.

Dans le cas d'émulsions H/E, le pH est compris entre 4 et 9 et de préférence entre 5,5 et 8. Il peut être ajusté à l'aide d'un agent alcalinisant ou acidifiant usuel.

La phase huileuse est constituée de corps gras tels que :

- des huiles minérales comme l'huile de vaseline;
- des huiles végétales ou animales modifiées ou non telles que l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de calophyllum, l'huile de ricin, l'huile d'olive, la lanoline et ses dérivés, le perhydrosqualène, l'huile d'arachide, l'huile de germes de blé, l'huile de lin, l'huile de jojoba, l'huile de noyaux d'abricots, l'huile de noix, l'huile de palme, l'huile de pistache, l'huile de sésame, l'huile de colza, l'huile de cade, l'huile de germes de maïs, l'huile de noyaux de pêches, l'huile d'oeillette, l'huile de pin, l'huile de soja, l'huile de carthame, l'huile de coprah, l'huile de noisette, l'huile de pépins de raisin ou encore l'huile de tournesol;
- des esters d'acides gras saturés ou insaturés ou des huiles de synthèse comme le palmitate d'isopropyle ou d'éthyle, l'adipate de diisopropyle, les myristates d'alkyle tels que ceux d'isopropyle, de butyle et de cétyle, le stéarate d'hexyle, le ricinoléate de cétyle, l'octanoate de stéaryle (huile de purcellin), l'éthyl-2 hexanoate de cétostéaryle, le malate de dioctyle, les esters d'acides gras en C_8 - C_{18} et de polyols tels que les esters de ces acides et du glycérol, par exemple les triglycérides de ces acides gras, ainsi que le polyisobutène.

La phase huileuse de ces émulsions selon l'invention peut également contenir certaines cires et notamment de la cire de Camauba, de la cire d'abeille, de l'ozokérite, de la cire de Candelilla et des cires micro-cristallines, des huiles de silicone, ou encore des acides gras et des alcools gras en C_{12} - C_{18} .

La phase aqueuse des émulsions selon l'invention peut également contenir des monoalcools ou polyalcools inférieurs contenant 1 à 6 atomes de carbone. Les monoalcools ou polyalcools particulièrement préférés sont l'éthanol, l'isopropanol, le propylène glycol et la glycérine.

Les émulsionnants sont présents soit dans la phase grasse soit dans la phase aqueuse ou dans les deux phases à la fois.

La proportion des émulsionnants est généralement comprise entre 1 et 15% par rapport au poids total de l'émulsion.

Ces émulsionnants sont choisis parmi :

- les alkyl (C_8 - C_{12}) phénols polyoxyéthylénés contenant 9 à 15 moles d'oxyde d'éthylène;
- les alcools gras en C_{12} - C_{18} polyoxyéthylénés comportant au moins 4 et de préférence 4 à 35 moles d'oxyde d'éthylène;
- les alcools gras en C_{10} - C_{18} polyglycérolés comportant 4 à 10 motifs glycérol;
- les alcools gras en C_{12} - C_{18} polyoxypropylénés comportant de préférence 3 moles d'oxyde de propylène;
- les esters d'acides gras en C_{12} - C_{18} à la fois polyoxyéthylénés et polyglycérolés ou monoglycérolés;
- les esters d'acides gras en C_{12} - C_{18} du sorbitan, polyoxyéthylénés, contenant 10 à 20 moles d'oxyde d'éthylène;
- les esters d'acides gras en C_{12} - C_{18} polyoxyéthylénés comportant au moins 2 motifs d'oxyde d'éthylène et de préférence 4 à 20 motifs d'oxyde d'éthylène;
- l'huile de ricin polyoxyéthylénée contenant 10 à 60 moles d'oxyde d'éthylène;
- les copolymères oxyde de propylène/oxyde d'éthylène;
- la lécithine de soja ou de jaune d'oeuf;
- les sucroglycérides;
- les savons;
- les esters phosphoriques d'alcools gras;
- les sulfates d'alcools gras éventuellement oxyéthylénés;
- les alcools de lanoline polyoxyéthylénés et comportant au moins 4 motifs d'oxyde d'éthylène.

Les émulsions selon l'invention peuvent également contenir des épaississants, des adoucissants, des humectants, des tensio-actifs, des conservateurs, des anti-mousses, des parfums, des colorants ou pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la peau ou d'absorber ou de réfléchir les radiations solaires, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

Ces émulsions peuvent se présenter sous différentes formes telles qu'un lait, une crème, et être conditionnées en aérosol.

Ces émulsions peuvent éventuellement renfermer, outre l'association des deux filtres selon l'invention, d'autres filtres UV hydrosolubles ou liposolubles bien connus tels que, à titre d'exemple, l'huile de café, les dérivés de l'acide salicylique, les dérivés de l'acide cinnamique, les esters et dérivés de l'acide p-amino benzoïque, les anthranilates, les dérivés de benzophénone, les dérivés du benzylidène camphre tels que le p-méthylbenzylidène camphre, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés du benzotriazole, les dérivés du benzoxazole, les dérivés du benzimidazole et les α -cyano β,β -diphényl acrylates d'alkyle (C_7-C_{10}).

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE 1

Préparation d'un composé de formule générale (I) dans laquelle

A désigne M^{n+} , M^{n+} représentant Mg^{2+}

On ajoute 3 litres d'eau à 1 kg de solution aqueuse à 30% d'acide téréphtalyldène dicamphosulfonique (0,533 mole). On introduit, sous agitation, 108 g (0,533 mole) de chlorure de magnésium hexahydraté et on maintient l'agitation pendant 90 minutes.

On filtre le mélange réactionnel. Le solide blanc obtenu est lavé à l'eau sous agitation, puis à l'éthanol et séché sous pression réduite.

On obtient ainsi 260 g de produit attendu sous forme d'une poudre blanche possédant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : $> 300^\circ C$

Analyse élémentaire : $C_{28}H_{32}O_8S_2Mg \cdot 5H_2O$

	C%	H%	O%	S%	Mg%
Calculé :	49,81	6,27	30,81	9,49	3,60
Trouvé :	51,14	6,57	29,51	8,67	4,11

EXEMPLE 2

Préparation d'un composé de formule générale (I) dans laquelle A

désigne M^{n+} , M^{n+} représentant Zn^{2+}

On ajoute 700 cm³ d'eau à 200 g de solution aqueuse à 29,5% d'acide téréphtalyldène dicamphosulfonique (0,105 mole). On introduit, sous agitation, 14,2 g (0,105 mole) de chlorure de zinc dihydraté en solution dans 160 cm³ d'eau et on maintient l'agitation pendant 3 heures.

On filtre le mélange réactionnel. Le solide blanc est lavé à l'eau sous agitation et séché sous pression réduite.

On obtient ainsi 57 g de produit attendu sous forme d'une poudre blanche possédant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : $> 300^\circ C$

Analyse élémentaire : $C_{28}H_{32}O_8S_2Zn \cdot 6H_2O$

	C%	H%	O%	S%	Zn%
Calculé :	45,78	5,99	30,52	8,72	8,86
Trouvé :	45,30	6,03	31,09	8,68	9,11

EXEMPLE 3

Préparation d'un composé de formule générale (I) dans laquelle
 A désigne M^{n+} , M^{n+} représentant Al^{3+}

On ajoute 30 cm³ d'eau à 30 g de solution aqueuse à 29,5% d'acide téréphtalyldène dicamphosulfonique (0,016 mole). On introduit, sous agitation, 2,41 g (0,013 mole) de chlorure d'aluminium trihydraté en solution dans 10 cm³ d'eau. On ajoute 50 cm³ d'eau et on maintient l'agitation pendant 3 heures.

On filtre le mélange réactionnel. Le solide blanc obtenu est lavé à l'eau sous agitation et séché sous pression réduite.

On obtient ainsi 8,4 g de produit attendu sous forme d'une poudre blanche possédant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : > 300°C

Analyse élémentaire : $C_{84}H_{96}O_{24}S_6Al_2 \cdot 22H_2O$

	C%	H%	O%	S%	Al%
Calculé :	47,28	6,57	34,50	9,00	2,53
Trouvé :	46,71	6,46	31,96	8,84	2,43

EXEMPLE 4

Préparation d'un composé de formule générale (I) dans laquelle A
 désigne M^{n+} , M^{n+} représentant Ca^{2+}

On ajoute 100 cm³ d'eau à 100 g de solution aqueuse à 29,5% d'acide téréphtalyldène dicamphosulfonique (0,0525 mole). On introduit, sous agitation, 7,7 g (0,0525 mole) de chlorure de calcium dihydraté en solution dans 50 cm³ d'eau et on maintient l'agitation pendant 1 heure.

On filtre le mélange réactionnel. Le solide blanc obtenu est lavé à l'eau sous agitation et séché sous pression réduite.

On obtient ainsi 27 g de produit attendu sous forme d'une poudre blanche possédant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : >300°C

Analyse élémentaire : $C_{28}H_{32}O_8S_2Ca \cdot 4H_2O$

	C%	H%	O%	S%	Ca%
Calculé :	49,92	5,94	28,53	9,50	5,94
Trouvé :	49,61	5,99	29,06	8,90	6,44

EXEMPLE 5

Préparation d'un composé de formule générale (I) dans laquelle A
 désigne M^{n+} , M^{n+} représentant Zr^{4+}

On ajoute 750 cm³ d'eau à 200 g de solution aqueuse à 29,5% d'acide téréphtalyldène dicamphosulfonique (0,106 mole).

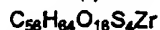
On introduit, sous agitation, 12,3 g (0,053 mole) de chlorure de zirconium anhydre dissous dans 925 cm³ d'eau et on maintient l'agitation pendant 1 heure.

On filtre le mélange réactionnel. Le solide blanc obtenu est lavé à l'eau sous agitation et séché sous pression réduite.

On obtient 46,1 g de produit sous forme d'une poudre blanche présentant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : > 250°C

Rapport en poids entre le carbone et le soufre pour :



5 Calculé : 5,25

Trouvé : 5,20

EXEMPLES DE FORMULATION

10 EXEMPLE A

On prépare la composition solaire suivante :

15 A - Phase grasse

	- Lanoline	7,0 g
	- Ester d'acide oléique polyéthoxylé et de glycérol 20 vendu sous la dénomination "LABRAFIL M 1969 CS" par la Société GATTEFOSSE	3,0 g
	- Mélange de stéarate de glycéryle et de stéarate 25 de polyéthylèneglycol 100 vendu sous la dénomination "ARLACEL 165" par la société ICI	5,0 g
	- Huile de silicone	0,8 g
	- Alcool cétylique	3,0 g
30	- Acide stéarique	2,5 g
	- Alcool myristique polyoxypropyléné à 3 moles d'oxyde de propylène vendu sous la dénomination 35 "WITCONOL APM" par la société WITCO	7,5 g
	- Malate de dioctyle vendu sous la dénomination "CERAPHYL 45" par la société VAN DICK	7,5 g
	- Triéthanolamine	0,2 g
40	- Hexadécylphosphate de potassium vendu sous la dénomination "AMPHISOL K" par la Société GIVAUDAN	0,5 g
	- 2,4,6-tris[<u>p</u> -(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino] 45 1,3,5-triazine vendue par la société BASF sous la dénomination "UVINUL T 150"	3,0 g
	- Conservateur, antioxydant	qs
50	TOTAL :	40,2 g

B - Phase aqueuse

5	- Acide benzène 1,4/[di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)]	3,0 g MA
	- Triéthanolamine	1,8 g
	- Parfum Conservateur	qs
	- Eau	54,2 g

10 On réalise l'émulsion en additionnant la phase grasse portée aux environs de 80°C à la phase aqueuse portée à la même température et sous agitation rapide. On obtient une émulsion huile-dans-l'eau se présentant sous la forme d'une crème.

15 EXEMPLE B

On prépare la composition solaire suivante :

20 A - Phase grasse :

	- Alcool cétylstéarylique	5,6 g
	- Alcool cétylstéarylique polyoxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène	1,4 g
25	- Mélange de monostéarate et de distéarate de glycéryle non autoémulsionnable	2,0 g
	- Huile de silicone	1,5 g
30	- Alcool cétylique	1,5 g
	- Alcool myristique polyoxypropyléné à 3 moles d'oxyde de propylène vendu sous la dénomination "WITCONOL" APM par la société WITCO	7,5 g
35	- Malate de dioctyle vendu sous la dénomination "CERAPHYL 45" par la société VAN DICK	7,5 g
	- 2,4,6-tris[\bar{p} -(2'éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]	
40	- 1,3,5-triazine vendue par la société BASF sous la dénomination "UVINUL T 150"	3,0 g
	- Conservateur	qs
45	TOTAL :	30,2 g

B - Phase aqueuse :

50	- Acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)]	3,0 g MA
	- Glycérine	20,0 g
	- Triéthanolamine	1,8 g
	- Parfum, conservateur	qs.
55	- Eau	44,2 g

On réalise l'émulsion en additionnant la phase grasse portée aux environs de 80°C à la phase aqueuse

portée à la même température et sous agitation rapide. On obtient une émulsion huile-dans-l'eau se présentant sous la forme d'une crème.

EXEMPLE C

5

On prépare la composition solaire suivante de la même façon qu'à l'exemple A :

A Phase grasse

10	- Alcool cétylstéarylique	5,6 g
	- Alcool cétylstéarylique polyoxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène	1,4 g
15	- Mélange de monostéarate et de distéarate de glycéryle non autoémulsionnable	2,0 g
	- Huile de silicone	1,5 g
	- Alcool cétylique	1,5 g
20	- Malate de dioctyle vendu sous la dénomination "CERAPHYL 45" par la société VAN DYCK	15,0 g
	- 2,4,6-tris[\overline{p} -(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino] 1,3,5-triazine vendue par la société BASF sous la dénomination "UVINUL T 150"	5,0 g
25	- Glycérine	20,0 g
	- Conservateur, antioxydant	qs
30		TOTAL : 52,2 g

B - Phase aqueuse

35	- Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)]	1,0 g MA
	- Triéthanolamine	0,6 g
	- Parfum, conservateur	qs
40	- Eau	45,4 g

EXEMPLE D

45

On prépare la composition solaire suivante de la même façon qu'à l'exemple A :

50

55

A Phase grasse

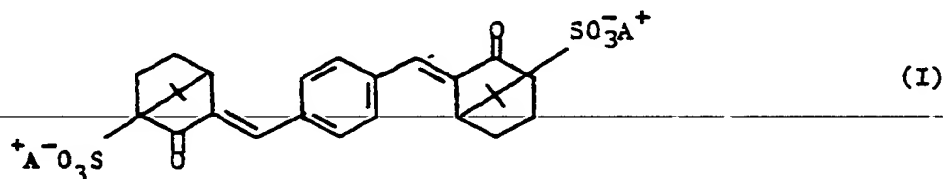
	- Alcool cétylestéarylique	5,6 g
5	- Alcool cétylestéarylique polyoxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène	1,4 g
	- Mélange de monostéarate et de distéarate de glycéryle non autoémulsionnable	2,0 g
10	- Huile de silicone	1,5 g
	- Alcool cétylique	1,5 g
	- Adipate de diisopropyle	15,0 g
15	- 2,4,6-tris[\overline{p} -(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]	
	1,3,5-triazine vendue par la société BASF sous la dénomination "UVINUL T 150"	1,5 g
	- Glycérine	20,0 g
20	- Conservateur, antioxydant	qs
	TOTAL	48,7 g

B - Phase aqueuse

	- Acide benzène 1,4[di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)] ₂ , sel d'aluminium	5,1 g
30	- Triéthanolamine	1,7 g
	- Parfum, conservateur	qs
35	- Eau	43,7 g

Revendications

- 40 1. Emulsion cosmétique filtrant les radiations ultraviolettes de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans la phase huileuse, la 2,4,6-tris[\overline{p} -(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine et, dans la phase aqueuse, l'acide benzène 1,4-[(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)], partiellement ou totalement neutralisé, de formule :



55 dans laquelle A désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un groupement $N(R)_4^+$, R désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 , ou encore un groupement $\frac{M^{n+}}{n}$ où M^{n+} est un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4, M^{n+} désignant de préférence Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} ou Zr^{4+} .

2. Emulsion cosmétique filtrante selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend 0,1 à 10%

en poids, calculés sur la base de l'acide, d'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)], partiellement ou totalement neutralisé, et 0,1 à 10% en poids de 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine.

- 5 3. Emulsion cosmétique filtrante selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle comprend 1 à 6% en poids, calculés sur la base de l'acide, d'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)], partiellement ou totalement neutralisé et 1 à 6% en poids de 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine.
- 10 4. Emulsion cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que l'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène camphométhyl sulfonique)] est partiellement ou totalement neutralisé par un hydroxyde alcalin, l'ammoniaque, une alcanolamine ou par un sel ou un hydroxyde de métal polyvalent de valence 2 ou 3 ou 4, choisi parmi le calcium, le zinc, le magnésium, le baryum, l'aluminium et le zirconium.
- 15 5. Emulsion cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une émulsion huile-dans-l'eau et que son pH est compris entre 4 et 9, et de préférence entre 5,5 et 8.
- 20 6. Emulsion cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la phase huileuse est constituée de corps gras choisis parmi les huiles minérales, les huiles végétales ou animales modifiées ou non modifiées, les esters d'acides gras saturés ou insaturés, les huiles de synthèse, les cires, les huiles de silicone, les acides gras et alcools gras en $C_{12}-C_{18}$.
- 25 7. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que la phase aqueuse comprend outre de l'eau, des monoalcools ou polyalcools inférieurs en C_1-C_8 .
8. Emulsion cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des émulsionnants à raison de 1 à 15% du poids total de l'émulsion.
- 30 9. Emulsion cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les émulsionnants sont choisis parmi les alkyl (C_8-C_{12}) phénols polyoxyéthylénés contenant 9 à 15 moles d'oxyde d'éthylène; les alcools gras en $C_{12}-C_{18}$ polyoxyéthylénés comportant au moins 4 et de préférence 4 à 35 moles d'oxyde d'éthylène; les alcools gras en $C_{10}-C_{18}$ polyglycérolés comportant 4 à 10 motifs gly-
 35 cérol; les alcools gras en $C_{12}-C_{18}$ polyoxypropylénés comportant de préférence 3 moles d'oxyde de propylène; les esters d'acides gras en $C_{12}-C_{18}$ à la fois polyoxyéthylénés et polyglycérolés ou monoglycérolés; les esters d'acides gras en $C_{12}-C_{18}$ du sorbitan, polyoxyéthylénés, contenant 10 à 20 moles d'oxyde d'éthylène; les esters d'acides gras en $C_{12}-C_{18}$ polyoxyéthylénés comportant au moins 2 motifs d'oxyde d'éthylène et de préférence 4 à 20 motifs d'oxyde d'éthylène; l'huile de ricin polyoxyéthylénée contenant 10 à
 40 60 moles d'oxyde d'éthylène; les copolymères oxyde de propylène/oxyde d'éthylène; la lécithine de soja ou de jaune d'oeuf; les sucroglycérides; les savons; les esters phosphoriques d'alcools gras; les sulfates d'alcools gras éventuellement oxyéthylénés; les alcools de lanoline polyoxyéthylénés et comportant au moins 4 motifs d'oxyde d'éthylène.
- 45 10. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des épaississants, des adoucissants, des humectants, des tensio-actifs, des conservateurs, des anti-mousses, des parfums, des colorants et des pigments.
- 50 11. Emulsion cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lait, crème ou est conditionnée en aérosol.
- 55 12. Emulsion cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre d'autres filtres UV hydrosolubles ou liposolubles choisis parmi l'huile de café, les dérivés de l'acide salicylique, les dérivés de l'acide cinnamique, les esters et dérivés de l'acide p-amino benzoïque, les anthranilates, les dérivés de benzophénone, les dérivés du benzylidène camphre tels que le p-méthylbenzylidène camphre, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés du benzotriazole, les dérivés du benzoxazole, les dérivés du benzimidazole et les α -cyano β,β -diphényl acrylates d'alkyle (C_2-C_{10}).

13. Procédé de protection de l'épiderme humain contre les radiations ultraviolettes de longueurs d'ondes comprises entre 280 et 400 nm, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la peau une quantité efficace d'une émulsion cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 1275

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 365 370 (L'OREAL) * En entier *	1-13	A 61 K 7/42
A,D	EP-A-0 087 098 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * En entier * & US-A-4 724 137	1-13	
A,D	GB-A-2 121 801 (L'OREAL) * En entier * & FR-A-2 528 420	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			A 61 K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-07-1991	Examinateur FISCHER J.P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 150 03.91 (P0602)

THIS PAGE BLANK (USPTO)